

POLY(4,5,9,10-TETRAHYDROPYREN-2,7-DIYL)DERIVATIVE AND ITS USE AS ELECTROLUMINESCENT MATERIAL**Publication number:** JP8081546 (A)**Publication date:** 1996-03-26**Inventor(s):** ROORANTO SHIYUTERUN; DONARUDO RUPO; YOOZEFU ZARUBETSUKU; HERUMAN SHIENKU; TOMASU SHIYUTEERIN; KURAUSU MIYUREN; MARUTEIN KUREIENSHIYUMITSUTO; URURIHI SHIERUFU**Applicant(s):** HOECHST AG**Classification:**

- international: C07C25/22; C07B61/00; C07C17/12; C08G61/00; C08G61/10; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; C07C25/00; C07B61/00; C07C17/00; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): C08G61/10; C09K11/06; H05B33/14

- European: C09K11/06; C07C17/12; C08G61/10; H01L51/00M2B

Application number: JP19950225462 19950901**Priority number(s):** DE19944431039 19940901**Also published as:**

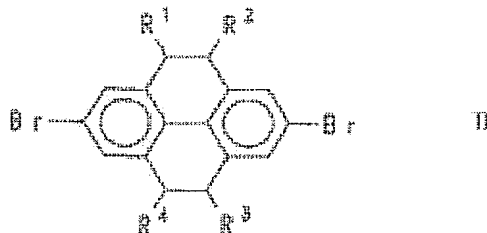
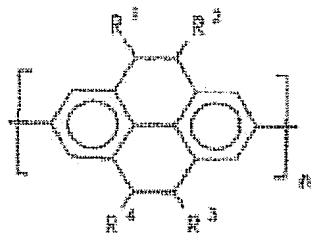
JP3428782 (B2)
EP0699699 (A1)
EP0699699 (B1)
US5728480 (A)
JP2003246758 (A)

more >>

Abstract not available for JP 8081546 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0699699 (A1)

Poly (4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-diyl) derivs. of formula (I) are new (where, R¹-R⁴ = H, 1-22C alkyl (opt. contg. one or more non-adjacent CH₂ gps. substd. by O, -COO-, -OOC- and/or phenylene), aryl (oxy) (opt. a substd on the aryl ring with one or more of 1-22C alkyl, 1-22C alkoxy Br, Cl, F, CN and/or NO₂), Br, Cl, F, CN, NO₂ or 2-23C carboalkoxy; and n = 10-150). Also claimed are: (i) prepn. of (I) by reacting one or more cpds. of formula (II) with bis(1,5-cyclooctadiene) nickel (O) and a 2,2'-bipyridine in an inert organic solvent (mixt); (ii) electroluminescent materials contg. (I); (iii) electroluminescent devices contg. at least one layer of the material; and (iv) prepn. of (II) by reacting a 4,5,9,10-tetrahydropyrene deriv. with bromine in an inert organic solvent in the presence of a gp. VIII transition metal on an active carbon carrier.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81546

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/10	N L F			
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-225462	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)9月1日	(72) 発明者	ローラント・シュテルン ドイツ連邦共和国デー-65189 ヴィースバーデン, ハウベルリッセルシュトラッセ 13
(31) 優先権主張番号	P 4 4 3 1 0 3 9 . 0	(72) 発明者	ドナルド・ルボ ドイツ連邦共和国デー-60316 フランクフルト, ヴァルトシュミットシュトラッセ 7
(32) 優先日	1994年9月1日	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

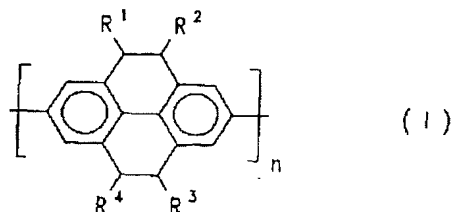
(54) 【発明の名称】 ポリ (4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル) 誘導体およびそれらのエレクトロルミネセンス材料としての使用

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリ (4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル) 誘導体、およびそれらをエレクトロルミネセンス材料として使用することを提供する。

【解決手段】 式 (I)

【化1】



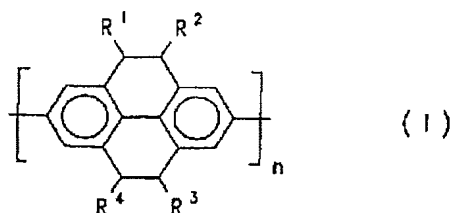
(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は同一または異なっていて、H、1つ以上の非隣接CH₂基が-O-、-C(=O)-、-OOC-、および/またはフェニレンで置換されていてもよい1~22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、芳香核がC₁~C₂₂アルキル、C₁~C₂₂アルコキシ、Br、Cl、F、CN、

および/またはNO₂で置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、Br、Cl、F、CN、NO₂、あるいは2~23個の炭素原子を有するカーボアルコキシ基であり；nは10~150である）で示されるポリ (4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル) 誘導体は、エレクトロルミネセンス材料として適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は同一または異なっていて、H、1つ以上の非隣接 CH_2 基が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、および/またはフェニレンで置換されていてもよい1~22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、芳香核が $C_1\sim C_{22}$ アルキル、 $C_1\sim C_{22}$ アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および/または NO_2 で置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、Br、Cl、F、CN、 NO_2 、あるいは2~23個の炭素原子を有するカーボアルコキシ基であり； n は10~150である)で示されるポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体。

【請求項2】 ホモポリマーである、請求項1記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体。

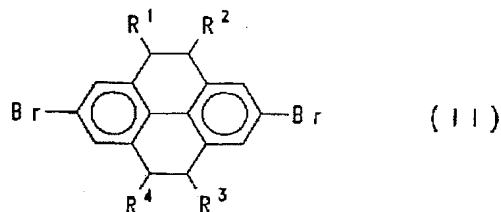
【請求項3】 コポリマーである、請求項1記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体。

【請求項4】 式(I)中の R^2 と R^4 がHである、請求項1~3のいずれかに記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体。

【請求項5】 式(I)において、 R^2 と R^4 がHであり； R^1 と R^3 が同一であって、1つ以上の非隣接 CH_2 基が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、および/またはフェニレンで置換されていてもよい1~22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、芳香核が $C_1\sim C_{22}$ アルキル、 $C_1\sim C_{22}$ アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および/または NO_2 で置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、Br、Cl、F、CN、 NO_2 、あるいは2~23個の炭素原子を有するカーボアルコキシ基であり；そして n が10~150である；請求項1~4のいずれかに記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体。

【請求項6】 式(II)

【化2】



(式中、記号は式(I)の場合と同じ意味を有する)で示される1種以上の化合物と、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)および2, 2'-ビピリジンとを不活性の有機溶媒もしくは混合溶媒中で反応させることを含む、請求項1~5項のいずれかに記載の式(I)の化合物の製造法。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体のエレクトロルミネセンス材料としての使用。

【請求項8】 請求項1~5のいずれかに記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体の1種以上を含んだエレクトロルミネセンス材料。

【請求項9】 活性層の少なくとも1つが請求項1~5のいずれかに記載のポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体をエレクトロルミネセンス材料として含む、1つ以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス装置。

【請求項10】 担体材料としての活性炭上に周期率表第8族の金属が存在する状態で、不活性有機溶媒中にて4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体と臭素とを反応させることを含む、2, 7-ジブromo-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)誘導体およびそれらをエレクトロルミネセンス材料として使用することに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】多くの用途(主として表示用エレメント、ビューイングスクリーン技術、および照明工学の分野)に関して大面積の

ソリッドステート光源の工業的ニーズが大きい。現時点においては、いかなる現行技術によっても前記光源に対して求められている要件が完全には満たされていない。

【0003】従来の表示用・照明用エレメント（例えば、白熱灯、ガス放電ランプ、および非自己発光性の液晶表示用エレメントなど）に代わるものとして、エレクトロルミネセンス（EL）材料やエレクトロルミネセンス装置〔例えば、発光ダイオード（LED）など〕が既に以前から使用されている。

【0004】無機のエレクトロルミネセンス材料やエレクトロルミネセンス装置に加えて、有機低分子量のエレクトロルミネセンス材料やエレクトロルミネセンス装置が約30年前から知られている（例えば、US-A-3,172,862を参照）。しかしながら最近まで、このようなデバイスは、その実用適性の点でかなり制約があった。

【0005】WO90/13148とEP-A0443861は、共役ポリマーで構成されたフィルムを発光層（半導体層）として含んだエレクトロルミネセンス装置を開示している。このような装置は多くの利点を提供する（例えば、大面積のフレキシブルディスプレイを簡単かつ安価な方法で製造することが可能）。液晶ディスプレイとは対照的に、エレクトロルミネセンスディスプレイは発光性であり、したがって追加の背面光源をまったく必要としない。

【0006】WO90/13148による代表的な装置は、少なくとも1種の共役ポリマーを含有した薄くて緻密なポリマーフィルム（半導体層）の形の発光層を含む。第1の接触層が第1の表面と接触しており、第2の接触層が半導体層の他の表面と接触している。半導体層のポリマーフィルムは、非固有電荷キャリア（extrinsic charge carriers）の濃度が十分に低いので、2つの接触層間に電界を加えたとき、電荷キャリアが半導体層中に導入され、一方の接触層が他方の接触層に対してポジティブとなり、半導体層が発光する。このような装置において使用されるポリマーは共役ポリマーである。共役ポリマーとは、主鎖に沿って非局在化された電子系を有するポリマーを意味している。非局在化された電子系によって、ポリマーに半導体特性が付与され、高い移動性をもった正電荷キャリアおよび／または負電荷キャリアを移送できるようになる。

【0007】WO90/13148においては、ポリ（p-フェニレンビニレン）が発光層のためのポリマー材料として使用されており、材料中のフェニル基を複素環系または縮合炭素環系で置き換えることが提唱されている。さらに、ポリ（p-フェニレン）（PPP）はエレクトロルミネセンス材料としても使用されている（G. グレム, G. レディツキー, B. ウルリッヒ, G. ラISING, Synth. Met. 1992, 51, 383ページ）。PPPを合成およびプロセッシング

する上での大きな問題は、この物質が、重合度がかなり低くても不溶性と不融性を示すという事実にある。高分子量のPPPを合成し、いわゆる前駆体ルートを介したプレポリマーの段階にてそれを加工することができる（例えば、D. G. H. バラードら, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1983, 954ページ）。しかしながら、これらの材料は、不完全な芳香族化および／または不完全なオルト結合、ならびに他の構造上の欠陥を示す。PPPの加工性を高めるために、またより高い重合度を有する材料の合成を可能にするために、アルキル側鎖またはアルコキシ側鎖を有する誘導体がすでに開示されており、これらはより高い溶解性を有する（F. L. クラベッター, G. G. グスタフソン, A. J. ヘーゲル, PMSE-ミーティング シカゴ, 1993, vol. 69, 153）。このケースでは、アルキル側鎖またはアルコキシ側鎖が存在する結果、フェニル単位のねじれが激しくなり、したがってポリマー鎖に沿った π 軌道の重なりが大幅に減少する。こうした影響を避けるため、9,10-ジヒドロフェナントレンとフルオレンとの重合による検討が行われた。FeCl₃を使用した酸化的カップリングによる9-アルキルフルオレンまたは9,9-ジアルキルフルオレンの重合の場合には、比較的高い分子量を有する材料を得ることができ（10反復構造単位というオーダーの重合度）、またこれらの材料はエレクトロルミネセンスデバイスにおける活性層として使用することができた（M. フクダ, K. サワダ, K. ヨシノ, J. Polym. Sci. Part A, Polymer Chemistry 1993, 31, 2465ページ; Y. オオモリ, M. ウチダ, K. ムロ, K. ヨシノ, Jpn. J. Appl. Phys. 1991, 30, L1941ページ）。しかしながらこの場合には、3位と6位における結合によって問題の発生が認められた。

【0008】これらの材料を使用して良好な結果が得られたけれども、例えば色純度などはまだ満足できるものとは言えない。さらに、これまで知られているポリマーを使用しても、青色や白色の発光を生成させることはほとんど不可能である。

【0009】いずれにしてもエレクトロルミネセンス材料の開発（特にポリマーに基づいたもの）は充分であるとは言えず、照明用装置や表示用装置のメーカーは、このような装置向けの種々のエレクトロルミネセンス材料に強い関心をもっている。

【0010】エレクトロルミネセンス材料の品質を決定づけるのは、エレクトロルミネセンス材料と装置の他の成分との相互作用だけであるので、このことはとりわけ重要なことである。

【0011】したがって本発明の目的は、照明用もしくは表示用装置に使用したときに、前記装置の特性を改良するのに適した新規のエレクトロルミネセンス材料を提

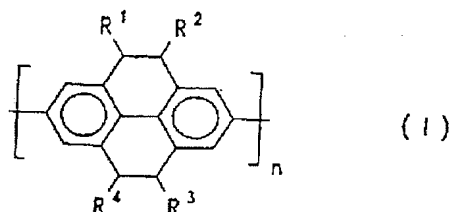
供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、ポリ(4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル)の特定の誘導体が、有機溶媒に対する改良された溶解性および改良された皮膜形成能に加えて、特に、高い色純度をもった良好なエレクトロルミネセンスとフォトルミネセンスを有することが見いだされた。

【0013】したがって本発明は、式(1)

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は同一または異なっていて、H、1つ以上の非隣接 CH_2 基が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、および/またはフェニレンで置換されていてもよい1~22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、芳香核が $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および/または NO_2 で置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、Br、Cl、F、CN、 NO_2 、あるいは2~23個の炭素原子を有するカーボアルコキシ基であり； n は10~150である)で示される化合物に関する。

【0014】本発明による好ましい式(1)の化合物は、 R^2 と R^4 が水素原子であるような化合物である。

【0015】さらに好ましい式(1)の化合物は、 R^1 と R^3 が同一であるような化合物である。

【0016】本発明による特に好ましい化合物は、 R^2 と R^4 が水素原子であり、そして R^1 と R^3 が同一であるような化合物である。

【0017】本発明による特に好ましい式(1)の化合物は、 R^2 と R^4 が水素原子であり、そして R^1 と R^3 が同一であって、4~12個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基もしくはアルコキシ基、5~13個の炭素原子を有するアルキルアリール基もしくはカーボアルコキシ基であるような化合物である。

【0018】本発明による式(1)の化合物はホモポリマーまたはコポリマーである。すなわち、式(1)のポリマーは異なった反復構造単位を有してもよい。

【0019】本発明による式(1)の化合物は、青色、黄色、および白色のエレクトロルミネセンスを得るのに極めて適している。

【0020】本発明のポリマーの利点は、特に、結晶化しにくいことおよび皮膜形成能が優れていることである。本発明のポリマーはさらに、有機溶媒に対する溶解

性が大幅に増大している点が他のポリマーと異なる。さらに、本発明のポリマーは構造的に均一であり、溶解性を促進している側基が存在するにもかかわらず余分の立体障害を受けることがなく、比較的高い分子量を有する。

【0021】本発明のポリマーは、文献にて公知の方法〔例えば、有機合成に関する標準的な文献(例えば、「ホウベン・ヴェイル、有機化学の方法、ゲオルク・ティーマー・フェルラー、シュツットガルト」)中に記載の方法〕によって合成することができる。

【0022】合成は、上記文献中に記載の、転化反応に適した公知の反応条件下で行われる。同時に、それ自体公知の種々の変異体(variant)も使用することができるが、ここでは詳しく述べない。

【0023】本発明のポリマー合成のための出発化合物として適切なのは、一般に次の2つのクラスのモノマーである。1つは、必要に応じて4, 5, 9, 10の位置が置換されていてもよい4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン、そしてもう1つは、必要に応じて4, 5, 9, 10の位置が置換されていてもよい2, 7-二官能化4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンである。

【0024】第1のクラスのモノマーの合成に関して文献中に記載の方法は、例えば、遷移金属触媒によるピレンの水素化をベースとしている〔(a) M. ミナベ, K. ナカダ, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985, 58, 1962ページ；(b) P. P. フー, H. M. リー, R. G. ハーベイ, J. Org. Chem. 1980, 45, 2797ページ；(c) R. G. ハーベイ, P. W. ラビデュー, Tetrahedron Lett. 1979, 3695ページ〕。テトラヒドロピレンに対するさらに他の合成経路はシクロファンルート〔(a) T. サトー, M. ワカバヤシ, Y. オカムラ, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967, 40, 2365ページ；(b) T. ヤマト, S. イデ, K. トクヒサ, M. タシロ, J. Org. Chem. 1992, 57, 271ページ〕およびジスチリルビフェニルの光化学環化〔(a) A. パドワ, A. マザー, Tetrahedron Lett. 1974, 4471ページ；(b) P. H. G. op het ヴェルド, J. C. ランゲンドム, W. H. ラール・ハーベン, Tetrahedron Lett. 1975, 231ページ〕である。

【0025】文献はさらに、4位と9位への置換基の導入の例を説明している(例えば、置換ジスチリルビフェニルの光環化)。4位と9位が対称的に置換された4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンは、この方法によって合成される。置換基は、置換もしくは非置換のアリール基〔(a) P. H. G. op het ヴェルド, J. C. ランゲンドム, W. H. ラール・ハーベン, Tetrahedron Lett. 1975, 231ページ〕。

ジ; (b) W. H. ラールホーベン, Th. J. H. M. クッペン, J. C. S. パーキン 1 1972, 2074ページ; (c) P. H. G. op het ヴェルド, W. H. ラールホーベン, J. C. S. パーキン 2 1977, 268ページ; (d) P. H. G. op het ヴェルド, W. H. ラールホーベン, J. C. S. パーキン 2 1977, 922ページ; (e) J. マインワルド, J. W. ヨウンド, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 725ページ; カルボキシレート基およびシアノ基 [(a) A. パドワ, C. ダブルデイ, A. マザー, J. Org. Chem. 1977, vol. 42, 3271ページ; (b) A. パドワ, A. マザー, Tetrahedron Lett. 1974, 4471ページ] である。ピレンから出発すると、4, 5, 9, 10-テトラヒドロキシ-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン [(a) R. M. モリアーティ, P. ダンセット, D. M. メリナ, Tetrahedron Lett. 1975, 30, 2557ページ] および 4, 5, 9, 10-ピレンテロン (pyreneterones) [(a) E. クラー, H. ベッカー, M. コーレル, H. ストリーク, Ann. 1937, 531, 1ページ; (b) J. K. スティル, E. L. マイネン, Macromolecules 1968, 1, 36ページ] および 4, 5, 9, 10-ピレンビスオキシランが合成される。

【0026】4位と9位に置換基を有する4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンは、対応するジアルキルビニルビフェニル誘導体から上記の光環化によって合成される。合成例が示すように、この方法は種々の置換基を4位と9位に導入するための必要条件をなす。同時に、対応するジアルキルビニルビフェニル誘導体は、ジフェンアルデヒドとホスホニウム塩から、あるいは二臭化2,

2'-ビス (トリフェニルホスホニオメチル) ビフェニルと適切なアルデヒドから公知のウィッティヒ反応によって合成することができる。5位と10位に置換基を導入するためには、スタートポイントはジフェンアルデヒドではなく、対応するジケトンであり、これは種々の置換基を含んでもよく、臭化メチルトリフェニルホスホニウムと反応してジアルキルビニルビフェニル誘導体を形成し、次いでこれが光環化されて5, 10-ジ置換テトラヒドロピレンを形成する。さらに、上記のジケトンと種々のホスホニウム塩とを反応させることによって、反応して4倍置換された (fourfold substituted) テトラヒドロピレンを形成できる生成物を合成することも可能である。同時に、種々の置換基によって分子中に非対称性を導入することができる。

【0027】2倍置換もしくは4倍置換された4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体を合成するためのさらに他の経路は、ジオールまたはテトラオールを介して進行するものであり、これらを反応させてそれぞれのエーテル、エステル、または他の官能体を形成させる。

【0028】対応するテトラヒドロピレンのベンジル位を臭素化し、ニッケル触媒の存在下でアルキルグリニャール化合物と反応させるか、あるいはスズキとミラーにしたがって (後記参照) 対応するホウ素酸 (boronic acid) と反応させて例えばアルキル基を導入することによって、置換基を導入することも可能である。

【0029】第2のクラスのモノマーを合成するには、テトラヒドロピレンの2位と7位に官能基を導入しなければならない。

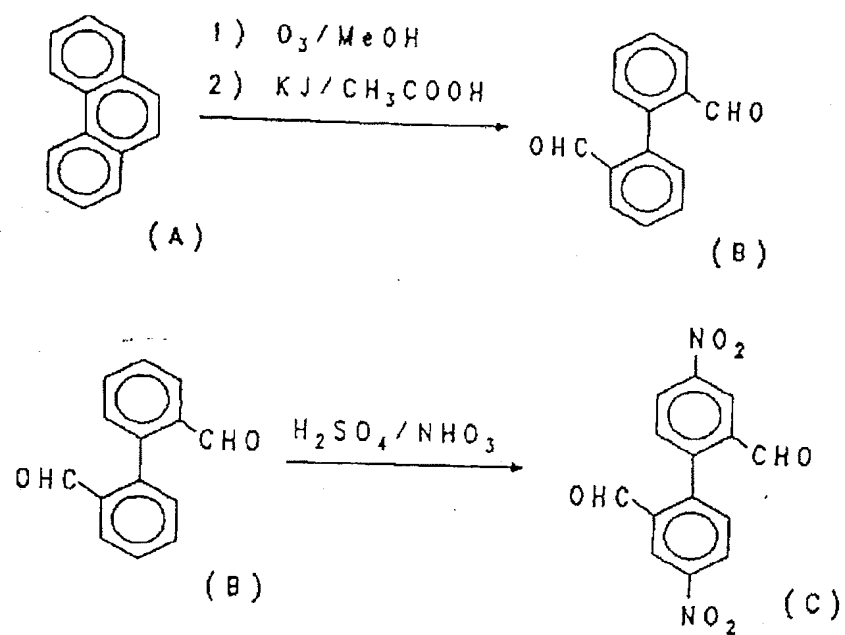
【0030】2つの好ましい合成経路があり、これらの例を反応式1と2に示す。

【0031】反応式1

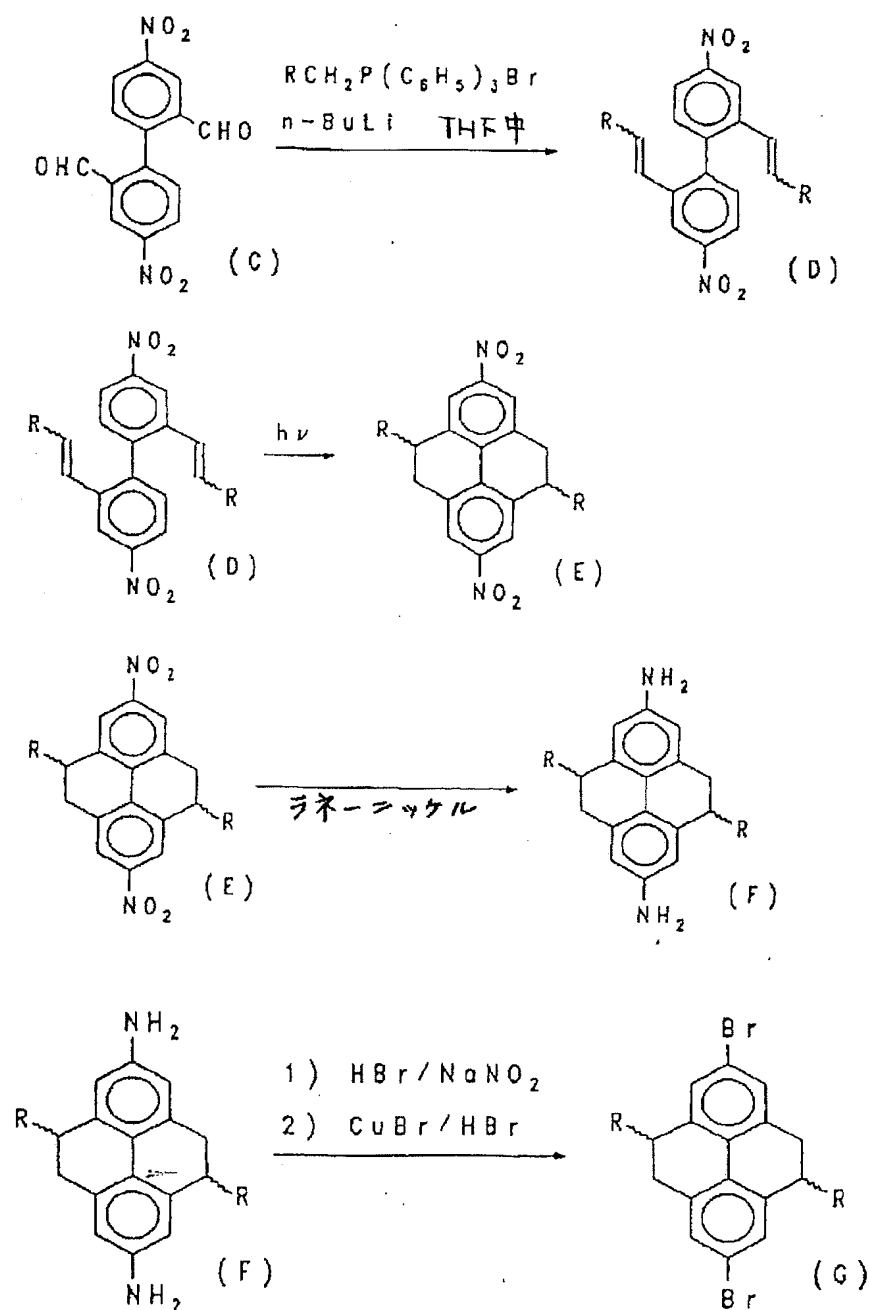
【化4】

(6)

特開平8-81546



【化5】

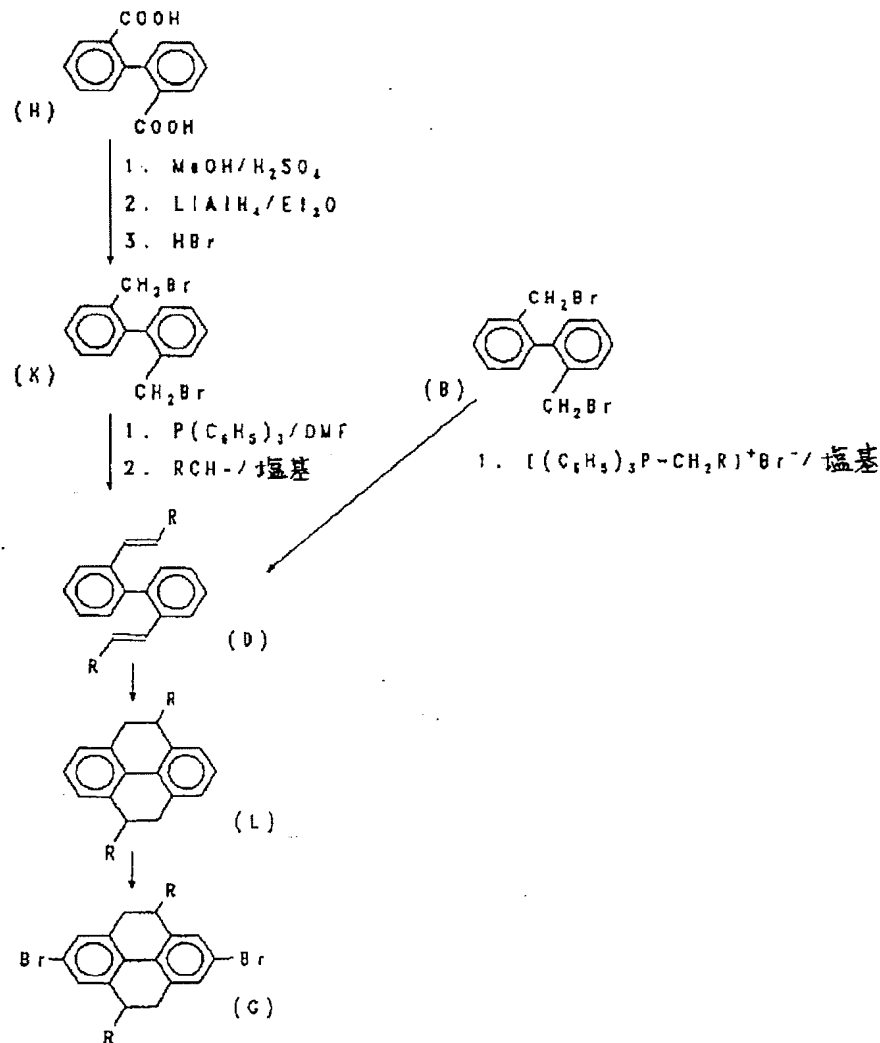


反応式1によれば、フェナントレン(A)をオゾン分解にて処理し、引き続きヨウ化ナトリウムを使用してオゾニドを酸化することによりジフェンアルデヒド(B)を形成させる。ジフェンアルデヒドを $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ でニトロ化してジニトロ化合物(C)を形成させ、次いでこの(C)をウィッティヒ反応によって4,4'-ジニトロ-2,2'-ジビニルビフェニル誘導体(D)に転化させる。(D)を光化学的に環化してテトラヒドロピレン誘導体(E)を形成させる。この中間体は、2位

と7位を種々官能化させることが可能である。なぜなら、ニトロ基は他の多くの官能基によって置き換えることができるからである。例として、ジニトロ化合物(E)のジアミン(F)への還元、および引き続いてのザンドマイヤー反応によるジブロモ化合物(G)の合成が反応式1に示されている。

【0032】反応式2

【化6】



2, 7-ジ官能化された4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体へのもう1つの経路が、反応式2に例として示されている。

【0033】ジフェン酸(H)をメタノールと反応させてジメチルエステルを形成させ、次いで水素化リチウムアルミニウムで還元して2, 2'-ビスヒドロキシメチルビフェニルを形成させる。HBrを使用してヒドロキシル基を臭素で置換して、ジブロモ化合物(K)を得る。ビスホスホニウム塩(脱プロトンされてホスホランになった後、アルデヒドと反応してジビニル化合物(D)を形成する)は、トリフェニルホスフィンとの反応によって(K)から合成される。これとは別に、(B)は、反応式1に記載のジフェニルアルデヒド(B)から、ウィッティヒ反応によって合成することもできる。ビニル化合物(D)を光環化により反応させて4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体(L)を形成させる。

【0034】この4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体(L)から、本発明が関係する新規な臭素化法

によって、上記のジブロモ化合物(G)を合成することができる。2, 7-ジブロモ-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体を合成するためのこの新規な方法は、支持体物質としての活性炭に第8族金属を担持させたものの存在下にて、不活性溶媒中で4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体と臭素とを反応させることを含む。

【0035】本発明の方法は、その優れた選択性を特徴とする。すなわち、臭素化は2位と7位だけに起こる。

【0036】本発明の方法は一般に、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは室温にて行われる。

【0037】好ましい溶媒は、極性の高いプロトン性もしくは非プロトン性溶媒(例えばDMFや水)である。

【0038】本発明の方法においては、活性炭に第8族金属を担持させたものが触媒として作用する。

【0039】第8族金属として使用するのが好ましいのはパラジウム、白金、イリジウム、またはニッケルであ

り、特に好ましいのはパラジウムまたは白金であり、さらに好ましいのはパラジウムである。

【0040】好ましい触媒は、活性炭上に約5～10重量%の金属を含有したものである。

【0041】触媒は、テトラヒドロピレン誘導体を基準として0.2～20モル%（特に好ましくは1～4モル%）の量にて使用するのが好ましい。

【0042】ターゲット分子中の臭素官能位置1つ当たり0.9～3当量の臭素を使用するのが好ましい。

【0043】最終処理(working-up)は、当技術者によく知られている方法によって行う。例えば、NaOH水溶液またはNaHCO₃水溶液を加えることによって過剰の臭素を分解し、水で希釈し、水不溶性の有機溶媒で抽出し、そして乾燥し溶媒を蒸発除去して得られる粗生成物をクロマトグラフィーにより精製する。

【0044】このプロセスによって得られる2, 7-ジブromo-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体は、本発明による式(I)のポリマーを合成するための出発物質として極めて適している。

【0045】2, 7-ジブromo-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体を文献に記載の方法によって反応させて、例えば、ジボウ素酸(diboronic acids)

(M. ミヤウラ, T. ヤナギ, A. スズキ, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. ミラー, S. ドゥガー, Organometallics 1984, 3, 1261)、ブromoボウ素酸(bromoboronic acids)混合物(M. レーハン, A. D. シュリッター, G. ヴェグナー, W. J. フィースト, Polymer 1989, 30, 1054)またはジスタナン(n) (J. K. スティル, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508)を形成させることができ、これらも本発明のポリマーを得るための出発化合物である。

【0046】本発明の式(I)のポリマーは、幾つかの方法によって合成することができる。

【0047】例えば、4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンの誘導体は、酸化的に(例えばFeCl₃を使用して; P. コバシク, N. B. ジョーンズ, Chem. Ber. 1987, 87, 357～379; M. ウエダ, T. アベ, H. アワノ, Macromolecules 1992, 25, 5125を参照)または電気化学的に(例えば, N. サイトー, T. カンバラ, T. サトー, T. ヤマモト, Polym. Bull. 1993, 30, 285を参照)重合させることができる。

【0048】本発明の式(I)のポリマーは、2, 7-ジ官能化された4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン誘導体から合成することもできる。銅/トリフェニルホスフィン触媒を使用して(例えば, G. W. エバート, R. D. リーケ, J. Org. Chem. 1988, 5

3, 44829を参照)、あるいはニッケル/トリフェニルホスフィン触媒を使用して(例えば, H. マツモト, S. イナバ, R. D. リーケ, J. Org. Chem. 1983, 48, 840を参照)ジハロ芳香族化合物を重合させることができる。

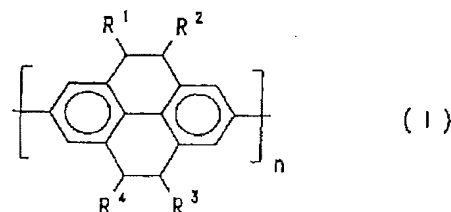
【0049】芳香族ジボウ素酸と芳香族ジハロゲン化合物、あるいは芳香族ハロボウ素酸混合物を、パラジウム触媒を使用してカップリング反応によって(例えば, M. ミヤウラ, T. ヤナギ, A. スズキ, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. ミラー, S. ドゥガー, Organometallics 1984, 3, 1261を参照)重合させることができる。

【0050】芳香族ジスタナンは、例えばパラジウム触媒を使用して重合させることができる(J. K. スティル, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508を参照)。

【0051】上記のジブromo化合物はさらに、CuCl₂によって(例えば, G. ウィッティヒ, G. クラー, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H. A. スタッブ, F. バニー, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. カウフマン, Angew. Chem. 1974, 86, 321～354を参照)、あるいは不飽和1, 4-ジハロ化合物の電子移動によって(例えば, S. K. テイラー, S. G. ベネット, K. J. ハーツ, L. K. ラシュリー, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190を参照)、ジリチオ化合物(dilithio compound)またはジグリニャール化合物に転化させて、次いでこれらをさらに他のジブromo化合物と重合させることができる。

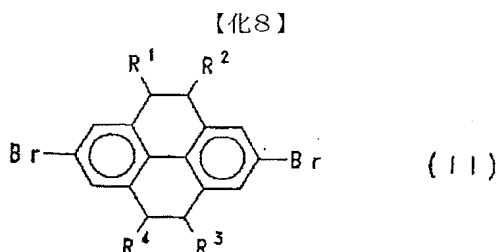
【0052】式(I)

【化7】



(式中、R¹, R², R³, およびR⁴は同一または異なっていて、H、1つ以上の非隣接CH₂基が-O-O-, -C-O-O-, -O-O-C-, および/またはフェニレンで置換されていてもよい1～22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、芳香核がC₁～C₂₂アルキル、C₁～C₂₂アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および/またはNO₂で置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、Br、Cl、F、CN、NO₂、あるいは2～23個の炭素原子を有するカーボアルコキシ基であり; nは10～150である)で示されるポリマーを製造するための好ましい方法は、式(I)

I)



(式中、記号は式(I)の場合と同じ意味を有する)で示される1種以上の化合物を、不活性の有機溶媒もしくは有機溶媒混合物中にてビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)および2, 2'-ビピリジンと反応させることを含む。

【0053】反応は、通常0～150℃の温度で、好ましくは20～100℃の温度で、特に好ましくは40～90℃の温度で行われる。反応時間は一般には1～7日であり、通常は2～3日である。

【0054】好ましい溶媒はN, N-ジアルキルアミド〔例えばジメチルホルムアミド(DMF)〕、エーテル〔例えばテトラヒドロフラン(THF)〕、芳香族炭化水素(例えばトルエン)、および上記溶媒の混合物である。

【0055】特に好ましいのは、DMFとトルエンの1:3混合物である。

【0056】ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)〔Ni(COD)₂〕を直接使用することができるが、1, 5-シクロオクタジエンとニッケル錯体〔例えば、Ni(dppp)Cl₂、Ni(aca)₂、Ni(bipy)Cl₂、またはNi(PPH₃)₂Cl₂〕を含んだ反応混合物中でその場で形成させることもできる。反応混合物は、常に過剰のシクロオクタジエンを含んでいるのが好ましい。

【0057】使用する2, 2'-ビピリジンは必要に応じて置換されていてもよい。一般には、ニッケル錯体を基準として過剰に使用される。臭素原子1つ当たり、通常は0.9～2当量の、好ましくは1～1.5当量の、さらに好ましくは1.2～1.3当量のカップリング剤〔(NiCOD₂)(2, 2'-ジピリジン)〕が使用される。

【0058】コポリマーを製造するには、例えば、式(I)の種々の化合物を組み合わせて重合させればよい。

【0059】最終処理は、当技術者によく知られている方法によって行う。例えば、反応混合物を濾過し、酸水溶液で希釈し、抽出し、そして乾燥と溶媒の蒸発除去後に得られる粗生成物を再沈殿によってさらに精製する。

【0060】末端の臭素原子は、例えばLiAlH₄を使用して還元作用により取り除くことができる。

【0061】本発明のポリマーはエレクトロルミネセンス材料として使用することができる。すなわち本発明の

ポリマーは、エレクトロルミネセンスデバイスにおける活性層として作用する。本発明の目的に適った活性層は、電界を加えたときに発光することのできるエレクトロルミネセンス材料(発光層)、ならびに正電荷および/または負電荷の注入および/または移送を改良する材料(電荷注入層および電荷移送層)であると考えられる。

【0062】したがって本発明は、本発明による式(I)のポリマーをエレクトロルミネセンス材料として使用すること、および式(I)のポリマーを含有したエレクトロルミネセンス材料に関する。

【0063】本発明はさらに、1つ以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス装置に関するものであり、このとき前記活性層の少なくとも1つが1種以上の本発明のポリマーを含む。活性層は、例えば、発光層であってもおよび/または移送層であってもおよび/または電荷注入層であってもよい。

【0064】このようなエレクトロルミネセンス装置の一般的な構造が、例えば、US4, 539, 507およびUS5, 151, 629に記載されている。ポリマーを含有したエレクトロルミネセンス装置が、例えば、WO90/13148またはEP-A044, 861に記載されている。

【0065】これらのエレクトロルミネセンス装置は、陰極と陽極との間に電界発光層を有しており、電極の少なくとも一方が透明である。さらに、電子注入層および/または電子移送層は電界発光層と陰極との間に導入することができ、および/または孔注入層および/または孔移送層は電界発光層と陽極との間に導入することができる。例えば、Ca、Mg、Al、In、およびMg/Agは陰極として機能することができる。透明支持体(例えば、ガラスや透明ポリマー)にAuまたはITP(酸化インジウム/酸化スズ)を担持させたものは陽極として機能することができる。

【0066】陰極は、作動時に陽極に対して負電位となるようセットされる。こうした条件下では、電子が陰極から電子注入層/電子移送層に注入されるか、あるいは発光層に直接注入される。これと同時に、孔が陽極から孔注入層/孔移送層に注入されるか、あるいは発光層に直接注入される。

【0067】印加電圧の影響下では、注入された電荷キャリアーは、活性層を通して相互に向かって移行する。

この結果、電荷移送層と発光層との界面に、あるいは発光層の内部に電子／孔の対が生じ、光の発生を伴って再結合する。

【0068】発生する光の色は、発光層として使用される化合物によって変化させることができる。

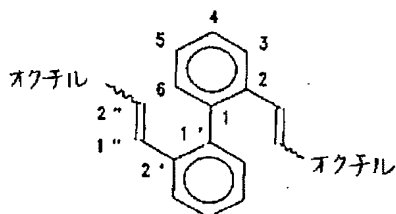
【0069】エレクトロルミネセンス装置は、例えば、自己発光の表示用エレメントとして、パイロットランプとして、英数字ディスプレイとして、表示用ボードとして、そして光電子カプラー中に使用される。

【0070】以下に幾つかの実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されることはない。

【0071】実施例1

2, 2'-ジデシル-1''-エンビフェニルのシストランス異性体

【化9】



実験式: $C_{32}H_{46}$

分子量: 430.5 g/モル

融点: 無色オイル

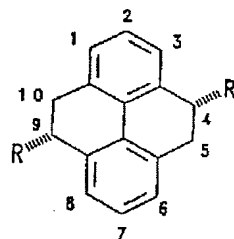
合成の説明

還流冷却器と滴下ロートを取り付けた不活性状態の1リットル3つ口フラスコ中にて、84 g (0.1モル) の二臭化2, 2'-ビス(トリフェニルホスホニオメチル)ビフェニルと42.6 g (0.3モル) のノナールを400 mlの無水エタノールに溶解し、75℃に加熱する。0.5モル濃度のナトリウムアルコール溶液500 mlを4時間で滴下すると、イリドの形成により黄色を呈するようになる。75℃で20時間撹拌を続け、そして冷却して800 mlの水を加えた後、溶液を塩化メチレンで3回抽出する。有機相を合わせてMgSO₄で乾燥し、減圧にて溶媒を留去する。石油エーテル／エーテル(20:1)を溶離液とするシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製処理を施した。収量36 g (収率87%)。

【0072】実施例2

4, 9-ジオクチル-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンのシストランス異性体

【化10】



R=オクチル

実験式: $C_{32}H_{46}$

分子量: 430.5 g/モル

融点: 無色オイル

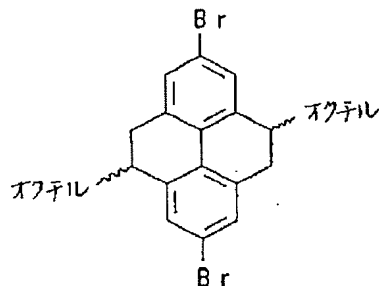
合成の説明

2.154 g (0.005モル) の2, 2'-ジデシル-1''-エンビフェニルを300 mlのn-ヘキサン中に溶解し、光反応器中に注ぎ込む。残留酸素をできるだけ取り除くために、撹拌しながらアルゴン流れを30分溶液に通す。次いで、Hg低圧浸漬ランプ(Hg low-pressure immersion lamp) (グレンツェル社から市販) を使用して、254 nmの波長(80ワット)にて5~6時間、穏やかなアルゴン気流下で光を照射する。光反応の終了は、¹H-NMRによって決定する。ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発除去して得られる黄色オイルを、石油エーテル／エーテル(20:1)を溶離液としてシリカゲルを使用してクロマトグラフ処理する。収量2.01 g (収率94%)。

【0073】実施例3

シス-またはトランス-2, 7-ジブromo-4, 9-ジオクチル-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン

【化11】



実験式: $C_{32}H_{44}Br_2$

分子量: 588.5 g/モル

融点: オイル

合成の説明

滴下ロートを取り付けた250 mlの2つ口フラスコ中にて10.75 g (0.025モル) の4, 9-ジオクチル-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレンを170 mlのDMFに溶解し、活性炭担持の5%濃度パラジウム100 gを加え、11.98 g (3.85 ml, 0.075モル) の臭素を40 mlのDMF中に溶解したものを、撹拌しながら且つ光を遮断しながら、室温にて2

時間で滴下する。反応を12～16時間続けてから、15重量%濃度のNaOH溶液を加えることによって過剰の臭素を分解する。200mlの水を加え、50mlの塩化メチレンを使用して3回抽出を行う。パラジウム触媒を取り除くために、セライト[®]（ステインハイムのアルドリッチ社から市販の汚過助剤）を通して汚過を行い、硫酸マグネシウムで乾燥し、そして溶媒を留去する。こうして得られる黄色オイルを、酸化アルミニウムで2回およびシリカゲルで2回（いずれも石油エーテルを使用して）クロマトグラフ処理する。いずれの場合

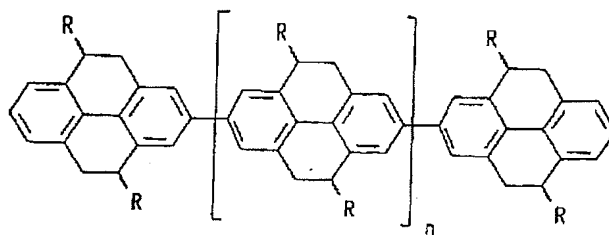
も、第1のフラクション中に第1の異性体（トランス）が捕捉され、52%（7.65g）が無色オイルとして形成され、この无色オイルは数日後に結晶化して白色結晶となる。

【0074】第2の異性体フラクションの33%も无色オイルとして得られ、数日後に結晶化する。

【0075】実施例4

ポリ（4,9-ジオクチル-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジイル）

【化12】



R = n-オクチル

実験式: $C_{328}H_{448}$

モノマー単位の重量: 428.704 g/モル

融点: 270°C (TGA)

合成の説明

不活性処理され、そしてアルゴンでフラッシングされた100mlのシュレンク管(Schlenk tube)中に、1.1g (0.00377モル)のNi(COD)₂、650mg (0.00436モル)の2,2'-ビピリジル、および434mg (0.35ml)のシクロオクタジエンを、7mlの無水DMFおよび10mlの無水トルエンに混合することによりカップリング剤を作製する。溶液は深青色～紫色となり、70°Cで30分攪拌する。脱気した別個の50mlシュレンクフラスコ中に、1.491g (0.00254モル)の2,7-ジプロモ-4,9-ジオクチル-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを12mlの無水トルエンに溶解し、50°Cに加熱し、そして注入することによってカップリング剤の溶液に加える。すぐに溶液は赤褐色となり、光を遮断しつつ75°Cで3日間攪拌を行う。溶液を冷却し、セライト（ステインハイムのアルドリッチ社から市販の汚過助剤）で汚過し、100mlの5N塩酸に加え、磁気攪拌機により1時間充分に混合する。次いでこの水溶液を50mlのCHCl₃で3回抽出し、合わせた有機相を、pH=9を有するEDTA水溶液150mlで3回、pH=3.8を有するEDTA水溶液150mlで3回、5N塩酸150mlでさらに2回、そして水で繰り返し洗浄する。有機相をMgSO₄で乾燥し、減圧にて溶媒を蒸発除去する。末端臭素原子を除去するために、あらかじめ不活性状態にしアルゴンでフラッシングしておいた、還流冷却器とゴム栓を取り付けた250mlの3つ口フラスコ中で、5gのLiAlH₄を50ml

1の無水THFに混合して得られる懸濁液を作製し、この懸濁液中にポリマー（50mlの無水トルエンに溶解したもの）をゴム栓を通して注入する。次いで、還流しながら3日間加熱する。氷浴中で冷却した後、2N濃度のH₂SO₄25mlを加えて反応混合物を加水分解し、次いで200mlのH₂Oを加える。本溶液を100mlのCHCl₃で繰り返し抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧にて溶媒を蒸発除去して10mlに濃縮する。ポリマーを100mlのアセトン中に沈殿させ、ガラスロートを使用して吸引汚過する。ポリマーの色は淡黄色である。

【0076】実施例5

エレクトロルミネセンス装置

ポリ（4,9-ジオクチル-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジイル）をクロロホルム（15mg/ml）に溶解して得られる溶液を、ITO（酸化インジウムスズ）を塗被したガラス支持体〔構造処理済み(structured)、幅2mmのストリップ〕に、窒素雰囲気下にて1000回転/分にてスピンコーティングにより塗布する。保護ガス雰囲気を持しながら、ロック(lock)を介してこのガラス支持体を高真空蒸着システムに移す。ポリマー層上に、マスクを使用してITOストリップに垂直に2×10⁻⁵ミリバールにてCaストリップを蒸着させる。このようにして得られるデバイス〔ITO/ポリ（4,9-ジオクチル-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジイル）/Ca〕を試験片ホルダーに導入し、スプリング接点を介して電極を電源に接続し、ITOストリップをポジティブに、そしてCaストリップをネガティブに分極させる。23Vの電圧を加えると、対応するマトリックス素子において強く均質な青色蛍光（0.27mAにて11cd/m²；アルゴン雰囲気下）が観察される。外部効率(external ef

iciency)は0.11%である。エレクトロルミネセンスのスペクトルは、フォトルミネセンスのスペクトル(図1参照; スピンコーティングによって石英支持体に

施された皮膜のフォトルミネセンス)に本質的に対応する。

フロントページの続き

(72)発明者 ヨーゼフ・ザルベック
ドイツ連邦共和国デー-65779 ケルクハイム, フラックスラント 56
(72)発明者 ヘルマン・シェンク
ドイツ連邦共和国デー-65719 ホフハイム, ブレッケンハイマー・シュトラッセ 32
(72)発明者 トマス・シュテーリン
ドイツ連邦共和国デー-65830 クリフテル, フランクフルター・シュトラッセ 14

(72)発明者 クラウス・ミュレン
ドイツ連邦共和国デー-55128 マインツ, ドライザー・シュトラッセ 82パー
(72)発明者 マルティン・クレイエンシュミット
ドイツ連邦共和国デー-55122 マインツ, エルベシュトラッセ 32
(72)発明者 ウルリヒ・シェルフ
ドイツ連邦共和国デー-55252 マインツ-カステル, ラトハウスシュトラッセ 14